

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 765 828**

②1 N° d'enregistrement national : **98 08660**

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : B 29 B 17/00, B 03 B 9/06, B 03 C 7/06

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②2 Date de dépôt : 07.07.98.

③0 Priorité : 11.07.97 BE 09700611.

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 15.01.99 Bulletin 99/02.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOLVAY SA SOCIETE ANONYME  
BELGE — BE.

⑦2 Inventeur(s) : VANDENHENDE BERNARD et YER-  
NAUX JEAN MARIE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : SOLVAY SA.

⑤4 PROCEDE DE SEPARATION DE CONSTITUANTS D'UN MATERIAU MULTICOUCHE.

⑤7 Procédé de séparation de constituants d'un matériau  
multicouche comprenant au moins une couche d'une matiè-  
re plastique de base (A) et une couche d'une matière plas-  
tique (B) séparées par une couche de matière plastique  
adhésive (C), dans lequel

(1) on chauffe le matériau à une température T1 compri-  
se entre la température de cristallisation de la matière plas-  
tique B (Tc) et Tc - 20°C,

(2) on déchiquette ensuite le matériau en le soumettant  
à un cisaillement, à environ la même température, de ma-  
nière à provoquer une délamination et à transformer ainsi le  
matériau en particules de faibles dimensions de deux types,  
les unes (X) étant essentiellement constituées de matière  
plastique de base (A) et les autres (Y) étant essentiellement  
constituées de matière plastique B et de matière plastique  
adhésive (C), et

(3) on sépare ensuite les particules X et Y par séparation  
électrostatique.

FR 2 765 828 - A1



Procédé de séparation de constituants d'un matériau multicouche

La présente invention concerne le recyclage de matériaux multicouches à base de matières plastiques. Elle concerne plus particulièrement la séparation de constituants d'un matériau multicouche comprenant au moins une couche d'une matière plastique de base et une couche d'une matière plastique barrière, séparées  
5 par une couche de matière plastique adhésive.

De tels matériaux multicouches sont couramment utilisés dans des industries très diverses, par exemple dans la fabrication de matériaux d'emballage ou de réservoirs à carburant. Un exemple de réservoir à carburant multicouche comporte 5 couches : PE/adhésif/EVOH/adhésif/PE, où PE désigne du  
10 polyéthylène de haute densité et EVOH désigne un copolymère éthylène-alcool vinylique, l'adhésif pouvant notamment être un polyéthylène greffé d'anhydride maléique (PE-g-AM).

Lors de la fabrication d'articles à base de matières plastiques, notamment par extrusion-soufflage, on produit inévitablement une quantité élevée de déchets  
15 (scraps) (souvent plus de 40 %), dont la récupération est avantageuse sur le plan économique. Il en va a fortiori de même en cas de mise au rebut d'articles entiers non-conformes. Dans le cas de matériaux multicouches, la présence de plusieurs matières plastiques différentes provoque toutefois des problèmes : si l'on se contente de broyer le matériau multicouches en particules et de les réutiliser dans  
20 la fabrication d'un nouvel article, celui-ci risque de présenter des performances mécaniques médiocres, aussi doit-on fortement limiter les quantités de matière ainsi recyclée. Il est donc souhaitable de disposer d'une méthode simple et efficace permettant de séparer des constituants de matériaux multicouches, en vue de pouvoir les réutiliser d'une manière comparable aux constituants vierges, sans  
25 affecter les performances des nouveaux articles fabriqués à partir des constituants ainsi récupérés.

Plusieurs méthodes ont déjà été proposées à cette fin. Ainsi, il est notamment connu d'immerger des matériaux multicouches dans des solvants organiques appropriés (par exemple le xylène), à température élevée, en vue de  
30 séparer certains constituants par dissolution sélective. Une telle méthode nécessite cependant l'utilisation de solvants organiques, coûteux et posant généralement des problèmes de sécurité et d'environnement, ainsi qu'un séchage

ultérieur coûteux en énergie. En outre, même si la température du solvant est élevée, des durées de traitement de plus d'une heure sont courantes. Ces inconvénients sont particulièrement marqués lorsque les articles à traiter sont épais, par exemple des fragments de réservoirs à carburant. En effet, un éventuel  
5 broyage préalable ne permet généralement pas de réduire l'épaisseur des particules obtenues, ce qui nuit à la rapidité de leur dissolution. Une telle solution ne convient dès lors pas au traitement de quantités importantes de matériau.

Dès lors, la présente invention vise à fournir un procédé qui soit simple, rapide et efficace, et qui ne nécessite pas l'utilisation de grandes quantités de  
10 solvants.

A cette fin, la présente invention concerne un procédé de séparation de constituants d'un matériau multicouche comprenant au moins une couche d'une matière plastique de base (A) et une couche d'une matière plastique (B) séparées par une couche de matière plastique adhésive (C), dans lequel :

15 (1) on chauffe le matériau à une température T1 comprise entre la température de cristallisation de la matière plastique B (Tc) et  $Tc - 20^{\circ}\text{C}$ ,  
(2) on déchiquette ensuite le matériau en le soumettant à un cisaillement, à environ la même température, de manière à provoquer une délamination et à transformer ainsi le matériau en particules de faibles dimensions de deux types, les  
20 unes (X) étant essentiellement constituées de matière plastique de base (A) et les autres (Y) étant essentiellement constituées de matière plastique B et de matière plastique adhésive (C), et  
(3) on sépare ensuite les particules X et Y par séparation électrostatique.

Par matière plastique, on entend désigner tout polymère ou mélange de  
25 polymères. Les polymères en question sont de préférence thermoplastiques. Chacune des matières plastiques (A, B, C) peut en outre éventuellement contenir un ou plusieurs additifs usuels tels que stabilisants, lubrifiants, antioxydants, pigments, ignifugeants, matières de charge ou de renforcement, etc.

De bons résultats ont été obtenus lorsque la matière plastique de base (A) représente plus de 80 % du poids total des matières plastiques A, B et C ; et en particulier plus de 90 %.

La matière plastique de base (A) est choisie en fonction des propriétés mécaniques et/ou chimiques que doit présenter le matériau. A cette fin, on utilise généralement des polymères usuels tels que les polyoléfinés ou les polymères du  
35 chlorure de vinyle. Le procédé selon l'invention donne de bons résultats lorsque la matière plastique de base (A) est essentiellement constituée d'une ou plusieurs

polyoléfines choisies parmi les homopolymères et copolymères de l'éthylène ou du propylène, et en particulier de polyéthylène de haute densité (PEHD).

Le procédé selon l'invention se révèle particulièrement intéressant et efficace lorsque la matière plastique B est une matière plastique barrière. Par  
5 matière plastique barrière, on entend désigner toute matière plastique apte à former une couche présentant une faible perméabilité vis-à-vis de fluides particuliers, tels que par exemple des carburants à base d'hydrocarbures. Des polymères cristallins avantageux présentant de telles propriétés sont notamment les polyamides, les polymères fluorés et les copolymères éthylène-alcool  
10 vinylique. Le procédé selon l'invention donne de très bons résultats lorsque la matière plastique B est essentiellement constituée d'un ou plusieurs polymères choisis parmi les polyamides et les copolymères éthylène-alcool vinylique, et tout particulièrement de ces derniers. La matière plastique B présente souvent une faible adhérence vis-à-vis des polymères usuels dont est généralement  
15 essentiellement constituée la couche de matière plastique de base, ce qui impose souvent le recours à une matière plastique adhésive (C).

La matière plastique adhésive (C) est choisie en fonction de la nature des matières plastiques A et B. On utilise fréquemment, comme matière plastique adhésive (C), une polyoléfine compatibilisée, et en particulier du polyéthylène  
20 compatibilisé. La compatibilisation peut notamment être obtenue par un greffage, en particulier au moyen d'un anhydride d'acide carboxylique, par exemple d'anhydride maléique. De préférence, la matière plastique adhésive (C) est essentiellement constituée d'une polyoléfine greffée d'anhydride maléique, en particulier de polyéthylène ou de polypropylène greffée d'anhydride maléique.  
25 Lorsque la matière plastique de base (A) est essentiellement constituée de polyéthylène ou de polypropylène, la matière plastique adhésive (C) est avantageusement un polymère greffé de même nature (respectivement PE ou PP).

Outre les 3 couches A/C/B susmentionnées, le matériau multicouche soumis au procédé selon l'invention peut éventuellement comprendre une ou plusieurs  
30 autres couches, de natures identiques ou différentes. Ainsi, il peut notamment s'agir d'un matériau de structure symétrique A1/C1/B/C2/A2, A1 et A2 désignant des couches de matières plastiques de base identiques ou différentes (en nature comme en épaisseur), et C1 et C2 désignant des couches matières plastiques adhésives identiques ou différentes. Il peut encore s'agir d'une structure  
35 asymétrique, par exemple du type A1/C/B/C/A2/A1. Un autre exemple est celui d'un matériau comportant plusieurs couches barrière, tel que A/C/B/C/A/C/B.

Avant l'étape (1) susmentionnée, le procédé selon l'invention peut éventuellement comprendre une ou plusieurs étapes usuelles telles que par exemple un lavage, ou encore un découpage à température ambiante visant à réduire le matériau en fragments de dimensions moyennes (par exemple de l'ordre de quelques centimètres).

- 5 Le chauffage (1) peut être réalisé par tout moyen connu, par exemple au moyen de lampes ou résistances émettant un rayonnement infrarouge. Le but de ce chauffage est d'amener le matériau à une température adéquate en vue du déchiquetage (2).
- 10 L'étape (2) du procédé selon l'invention consiste à déchiqueter le matériau multicouche à une température spécifique. De manière surprenante, on a constaté que le fait de soumettre le matériau multicouche à des forces de cisaillement à une température légèrement inférieure à la température de cristallisation de la matière plastique B permet de réaliser la séparation de A d'une part et de B+C d'autre
- 15 part. On notera que la séparation ainsi effectuée est originale, dans la mesure où les méthodes classiques de recyclage de matériaux multicouches comportant une matière plastique barrière ont pour objectif la récupération de cette dernière, et fournissent d'autre part une quantité généralement élevée d'un mélange de matière plastique de base et de matière plastique adhésive, dont la réexploitation directe
- 20 est malaisée. Autrement dit, une caractéristique importante du procédé selon l'invention est qu'il s'agit d'un procédé permettant de séparer la matière plastique de base des autres matières plastiques. Ceci est particulièrement avantageux dans la mesure où, dans la plupart des cas, la matière plastique de base (A) représente, en poids, le constituant principal du matériau. Sa récupération est donc
- 25 importante sur le plan économique. En effet, même si la matière plastique barrière est souvent plus coûteuse, elle ne représente souvent qu'un très faible pourcentage du poids total du matériau. Ainsi, dans le cas du réservoir à carburant à 5 couches décrit dans l'introduction, le poids d'EVOH est généralement de l'ordre de 3 à 4 % par rapport au poids total du réservoir.
- 30 Un autre avantage du procédé selon l'invention est qu'il peut se dérouler dans un appareillage relativement simple, qui doit cependant permettre un contrôle précis de la température de son contenu. De préférence, on déchiquette le matériau dans un broyeur à couteaux. Ce type d'appareil est bien connu en tant que tel ; il est généralement constitué d'un tambour rotatif muni de lames à sa
- 35 périphérie, tournant dans une enceinte à laquelle sont également fixées des lames. On choisit de préférence un modèle apte à produire des particules d'une

dimension d'environ 5 à 12 mm, ces dimensions spécifiques permettant d'effectuer la séparation avec une grande efficacité. Il est en outre avantageux que les couteaux dont le broyeur est muni ne soient pas trop tranchants, sans quoi le matériau serait découpé sans être soumis à des forces de cisaillement significatives.

On associe de préférence, à l'appareil utilisé pour le déchiquetage (2), des moyens de conditionnement thermique permettant d'y maintenir la température dans la plage susmentionnée. En général, le déchiquetage provoque un échauffement supplémentaire du matériau, de sorte qu'il est souvent utile de refroidir ce dernier, par exemple par un courant d'air à température ambiante, afin d'éviter une agglomération des particules déchiquetées. Avantageusement, un même dispositif est utilisé pour le refroidissement des particules et leur évacuation, par aspiration, hors de l'appareil de déchiquetage.

De même, avant de procéder à la séparation électrostatique (3), il peut être utile d'éliminer les fines (micro-particules) produites par le déchiquetage ; à cette fin, on peut utiliser un dispositif classique tel qu'un séparateur aéraulique.

La séparation (3) des particules X et Y s'effectue par séparation électrostatique.

Au sein de l'étape de séparation électrostatique, une première sous-étape consiste à charger les particules, par exemple par décharge corona ou encore en les soumettant à un frottement. Il peut s'agir d'un frottement mutuel, par exemple dans un lit fluidisé, ou encore du frottement des particules sur un organe mobile (tambour, courroie, etc.), d'une nature appropriée (verre, matière plastique, etc.).

Il est avantageux qu'après le déchiquetage (2), les particules soient chargées électriquement, en vue de la séparation électrostatique, à une température ( $T_3$ ) d'au moins 50 °C. Afin d'amener les particules dans cette plage de températures si elles ne s'y trouvent pas encore, on peut notamment utiliser un dispositif de chauffage classique tel qu'une lampe à infrarouges. On peut également avantageusement utiliser un équipement de charge muni d'éléments de chauffage tels que des résistances électriques. On a constaté qu'en réalisant ainsi la charge des particules à une température élevée, on arrivait de manière surprenante à améliorer la sélectivité de la séparation électrostatique subséquente. Un avantage de cette variante, dans le contexte de l'ensemble du procédé selon l'invention, est qu'à l'issue du déchiquetage (2), les particules se trouvent déjà à une température élevée, ce qui réduit significativement l'énergie que requiert le chauffage susmentionné ainsi que la durée de ce chauffage. Un autre avantage de cette

variante est qu'elle permet d'effectuer la séparation électrostatique proprement dite à chaud, ce qui s'est révélé avantageux dans le présent contexte.

Il est par ailleurs souhaitable que la sous-étape de charge des particules se déroule sous une atmosphère aussi peu humide que possible. A cette fin, on peut  
5 notamment injecter, dans l'appareillage de charge utilisé, un gaz présentant une faible teneur en humidité, par exemple de l'air sec ou un gaz inerte tel que l'azote.

Selon une variante qui s'est révélée avantageuse dans ce contexte, après le déchiquetage (2), les particules à séparer sont chargées électriquement par mise  
10 en contact avec un organe mobile essentiellement constitué, au moins superficiellement, d'une matière plastique analogue à la matière plastique adhésive (C). Par matière plastique analogue à la matière plastique adhésive (C), on entend désigner une matière plastique qui présente des caractéristiques triboélectriques similaires. De préférence, la surface de l'organe mobile est constituée d'une matière plastique identique à la matière plastique adhésive (C).

15 Selon une autre variante intéressante, qui peut être combinée à la précédente, les particules à séparer sont chargées électriquement par passage dans un tambour rotatif creux muni intérieurement d'éléments approximativement perpendiculaires à sa surface intérieure. De tels éléments permettent d'intensifier le frottement des particules sur la surface intérieure du tambour, ce qui accroît  
20 leur charge électrique. A titre d'exemple de tels éléments, on peut utiliser une ou plusieurs tiges, plaquettes et/ou pales approximativement parallèles à l'axe du tambour. Le tambour a avantageusement une forme cylindrique ; il peut toutefois avoir une section autre que circulaire, par exemple polygonale, en particulier octogonale. L'axe du tambour peut être horizontal, ou légèrement incliné, de  
25 façon à faciliter la progression des particules d'une extrémité à l'autre. L'angle d'inclinaison et la vitesse de rotation du tambour permettent d'ajuster le temps de séjour des particules dans celui-ci.

Une fois qu'elles ont été chargées électriquement, les particules peuvent être aisément séparées, de façon connue en soi, par chute entre deux électrodes  
30 déflectrices présentant une différence de potentiel continue et élevée. Selon une variante préférée, la séparation proprement dite s'effectue en déposant les particules préalablement chargées sur la surface extérieure d'un tambour rotatif dont l'axe est horizontal, relié à une borne d'une source de tension continue, l'autre borne en étant raccordée à une électrode déflectrice constituée par exemple  
35 d'une plaque plane, disposée sur le côté dudit tambour, parallèlement à son axe, généralement à une distance de quelques centimètres. De cette façon, les

particules portant une charge électrique de signe opposé à l'électrode défléctrice seront déviées vers celle-ci en tombant du tambour, ce qui permet de séparer les particules selon leur charge et donc selon leur nature. On préfère que le tambour en question soit au moins superficiellement constitué d'un matériau isolant, par exemple de PVC, sa surface intérieure étant munie de moyens ou d'un revêtement électroconducteur(s) assurant une répartition homogène des charges électriques. L'utilisation d'un tambour isolant permet d'atteindre des champs électriques élevés, de l'ordre de 3 à 15 kV/cm, contrairement aux procédés connus utilisant un tambour conducteur, avec lesquels le champ électrique ne peut excéder 2 ou 3 kV/cm sans conduire à un risque de claquage. Dans le procédé selon l'invention, en utilisant un tambour de séparation isolant, des champs de 6 à 8 kV/cm ont donné de très bons résultats.

La séparation électrostatique s'effectue de préférence à chaud, les particules ayant une température d'au moins 50 °C.

Après séparation des particules X et Y, les particules Y sont soumises à une étape ultérieure (4) de séparation permettant de recueillir d'une part la matière plastique B et d'autre part la matière plastique adhésive (C). A titre d'exemple, si la matière plastique B est constituée d'EVOH, elle peut être récupérée par dissolution des particules Y dans une solution eau/alcool, de préférence à chaud (par exemple un mélange eau/méthanol à 70°C).

La présente invention concerne également un procédé de recyclage de réservoirs à carburant comprenant au moins une couche d'une matière plastique de base (A) et une couche d'une matière plastique barrière (B) séparées par une couche de matière plastique adhésive (C), ou de fragments de tels réservoirs, dans lequel on soumet les réservoirs ou fragments de réservoirs au procédé de séparation défini ci-dessus. Comme déjà indiqué, ce procédé s'applique particulièrement bien à des réservoirs dans lesquels la ou les couches de matière plastique barrière (B) sont essentiellement constituées d'EVOH, la ou les couches de matière plastique adhésive (C) étant essentiellement constituées de PE-g-AM.

#### Exemple

On a soumis au procédé selon l'invention des fragments de réservoirs à carburant à 5 couches du type PEHD/PE-g-AM/EVOH/PE-g-AM/PEHD. Ces fragments, dont la longueur moyenne était de l'ordre de 10 à 20 cm, ont d'abord été chauffés à environ 150°C, puis déchiquetés dans un broyeur à couteaux (de marque RAPID®, modèle 3026), à la même température. Les particules ainsi obtenues, d'une dimension moyenne d'environ 8 mm, ont ensuite été chargées

électriquement par passage dans un tambour rotatif creux (longueur : 100 cm ; diamètre intérieur : 40 cm ; vitesse de rotation : 50 à 70 tr/min) disposé horizontalement, dont la paroi intérieure était revêtue de PE-g-AM. La température moyenne à l'intérieur du tambour était d'environ 80 °C. A la sortie  
5 de ce premier tambour, les particules ont été déposées sur la génératrice supérieure d'un second tambour rotatif, en PVC (diamètre : 40 cm ; largeur : 40 cm ; épaisseur : 10 mm ; vitesse de rotation : 15 à 50 tr/min), dont l'axe était disposé horizontalement et perpendiculairement à celui du premier tambour. Une source de tension continue (70 kV) était reliée d'une part au revêtement  
10 métallique appliqué sur la surface intérieure du second tambour, et d'autre part à une plaque métallique disposée latéralement en regard du second tambour, à une distance de 3 à 8 cm.

Plusieurs essais ont été réalisés, avec des débits moyens de particules de 30 à 120 kg/h.

15 La séparation ainsi réalisée a permis de recueillir d'une part des particules de PEHD, et d'autre part des particules de mélange EVOH / PE-g-AM, et ce avec une excellente sélectivité, vu que le PEHD ainsi récupéré présentait une pureté de plus de 99,5 % en poids.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de séparation de constituants d'un matériau multicouche comprenant au moins une couche d'une matière plastique de base (A) et une couche d'une matière plastique (B) séparées par une couche de matière plastique adhésive (C), dans lequel :
- 5 (1) on chauffe le matériau à une température T1 comprise entre la température de cristallisation de la matière plastique B (Tc) et  $T_c - 20^{\circ}\text{C}$ ,  
(2) on déchiquette ensuite le matériau en le soumettant à un cisaillement, à environ la même température, de manière à provoquer une délamination et à  
10 transformer ainsi le matériau en particules de faibles dimensions de deux types, les unes (X) étant essentiellement constituées de matière plastique de base (A) et les autres (Y) étant essentiellement constituées de matière plastique B et de matière plastique adhésive (C), et  
(3) on sépare ensuite les particules X et Y par séparation électrostatique.
- 15 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel la matière plastique de base (A) est essentiellement constituée d'une ou plusieurs polyoléfinés choisies parmi les homopolymères et copolymères de l'éthylène ou du propylène.
- 3 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la matière plastique B est une matière plastique barrière.
- 20 4 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la matière plastique B est essentiellement constituée d'un ou plusieurs polymères choisis parmi les polyamides et les copolymères éthylène-alcool vinylique.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la matière plastique adhésive (C) est essentiellement constituée d'une polyoléfine  
25 greffée d'anhydride maléique.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, après le déchiquetage (2), les particules sont chargées électriquement, en vue de la séparation électrostatique, à une température (T3) d'au moins  $50^{\circ}\text{C}$ .
- 7 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, après le  
30 déchiquetage (2), les particules à séparer sont chargées électriquement par mise en contact avec un organe mobile essentiellement constitué, au moins.

superficiellement, d'une matière plastique analogue à la matière plastique adhésive (C).

5 8 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les particules à séparer sont chargées électriquement par passage dans un tambour rotatif creux muni intérieurement d'éléments approximativement perpendiculaires à sa surface intérieure.

10 9 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, après séparation des particules X et Y, les particules Y sont soumises à une étape ultérieure (4) de séparation permettant de recueillir d'une part la matière plastique B et d'autre part la matière plastique adhésive (C).

15 10 - Procédé de recyclage de réservoirs à carburant comprenant au moins une couche d'une matière plastique de base (A) et une couche d'une matière plastique barrière (B) séparées par une couche de matière plastique adhésive (C), ou de fragments de tels réservoirs, dans lequel on soumet les réservoirs ou fragments de réservoirs au procédé de séparation selon l'une des revendications précédentes.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**